

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-015108

(43)Date of publication of application : 19.01.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/48

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : 11-187464

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 01.07.1999

(72)Inventor : TSURITA YASUSHI  
UTSUNOMIYA AKIRA(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, ITS  
MANUFACTURE, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve energy the density per unit volume by including a  
lithium-manganese composite oxide and a lithium-nickel composite oxide in a same particle.SOLUTION: A lithium-manganese composite oxide may include elements except for Li, Mn, and  
O and for example, substitution of a part of Mn by another element can stabilize the crystal  
structure. Among the substituents are B, Al, Fe, Sn, Cr, Cu, Ti, Zn, Co, and Ni. A lithium-nickel  
composite oxide may include elements except for Li, Ni, and O and for example, substitution of  
a part of Ni by another element can stabilize the crystal structure. Among the substituents are  
B, Al, Fe, Sn, Cr, Cu, Ti, An, Co, and Mn. The ratio of the lithium-manganese composite oxide to  
the total amount of the both composite oxides in the particle is preferably not less than 10 mol%  
and not more than 90 mol%.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.06.2006

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection][Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-15108  
(P2001-15108A)

(43) 公開日 平成13年1月19日 (2001.1.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>7</sup> (参考)
H 0 1 M 4/48		H 0 1 M 4/48	5 H 0 0 3
4/02		4/02	C 5 H 0 1 4
4/04		4/04	A 5 H 0 2 9
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-187464

(22) 出願日 平成11年7月1日 (1999.7.1)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 釣田 寧

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 宇都宮 明

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法、並びにリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 単位容量当たりのエネルギー密度に優れたリチウム二次電池を得る。

【解決手段】 同一粒子内に、リチウムマンガン複合酸化物とリチウムニッケル複合酸化物とを含有する正極活物質をリチウム二次電池に使用する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 同一粒子内に、リチウムマンガン複合酸化物とリチウムニッケル複合酸化物とを含有することを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2】 リチウムマンガン複合酸化物のマンガン原子の一部が、1種又は2種以上の他の原子で置換されている請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項3】 他の原子が、Li、B、Al、Fe、Sn、Cr、Cu、Ti、Zn、Co及びNiからなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項2に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項4】 リチウムニッケル複合酸化物のニッケル原子の一部が、1種又は2種以上の他の原子で置換されている請求項1乃至3のいずれか1つに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項5】 他の原子が、Li、B、Al、Fe、Sn、Cr、Cu、Ti、Zn、Co及びMnからなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項4に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項6】 粒子内におけるリチウムマンガン複合酸化物とリチウムニッケル複合酸化物との合計量に対するリチウムマンガン複合酸化物の割合が、モル比で10～90%である請求項1乃至5のいずれか1つに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項7】 粒子の長径(La)と短径(Lb)のアスペクト比(La/Lb)が1.2以下である請求項1乃至6のいずれか1つに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項8】 粒子内のリチウムマンガン複合酸化物とリチウムニッケル複合酸化物とがそれぞれ平均粒子径10μm以下の成分粒子からなる請求項1乃至7のいずれか1つに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項9】 粒子の平均粒子径が、リチウムマンガン複合酸化物及びリチウムニッケル複合酸化物のそれぞれの成分粒子の平均粒子径のうち大きい方の3倍以上である請求項1乃至8のいずれか1つに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項10】 請求項1乃至9のいずれか1つに記載の正極活物質を用いたリチウム二次電池。

【請求項11】 リチウムマンガン複合酸化物とリチウムニッケル複合酸化物とを湿式混合し、次いでこれを噴霧乾燥することを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項12】 噴霧乾燥に供されるリチウムマンガン複合酸化物とリチウムニッケル複合酸化物の粒径とが、それぞれ10μm以下である請求項11に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池に用いられる正極活物質及びその製造方法、並びにこの正極活物質を用いたリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】正極活物質及び負極活物質が互いにリチウムイオンを吸蔵・放出することによって電池として機能するリチウムイオン二次電池は、高電圧・高エネルギー密度を有し、携帯電話、携帯用パソコン、ビデオカメラ、電気自動車等の用途に好適に用いることができる。リチウムイオン二次電池用の正極活物質(正極材料)としては、層状複合酸化物であるLiCoO<sub>2</sub>が、4V級の高電圧を得ることができ、且つ高いエネルギー密度を有することから、既に広く実用化されている。一方で、その原料であるコバルトは、資源的にも乏しく高価である為、今後も大幅に需要が拡大してゆく可能性を考えると、原料供給の面で不安があると共に、さらに価格が高騰することもあり得る。そこで、最近ではコバルトに代わり得る正極原料が望まれている。

【0003】LiCoO<sub>2</sub>と同一の層状構造を有するLiNiO<sub>2</sub>は、原料のニッケルがコバルトと比較して安価であり、且つ電池性能的に見てもLiCoO<sub>2</sub>と同様に高いエネルギー密度を有するものの、過充電した際に分解・発熱して電池が破裂する恐れがある等、安全性の面で問題が残されている。このような観点から、ニッケルよりもさらに安価であるマンガンを原料とし、且つ過充電における安全性にも優れた、スピネル型マンガン系複合酸化物LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を正極材料として利用することが考えられている。しかしながら、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は、電池容量がLiCoO<sub>2</sub>やLiNiO<sub>2</sub>と比較して低く、また繰り返し充放電を行った際の容量劣化、特に50～60℃という高温での容量劣化が大きいという問題があった。このうち、高温での充放電サイクル特性に関しては、結晶構造を安定化する為に、Mnの一部を一種、或いはそれ以上の元素で置換することにより容量劣化抑制の改善効果が認められるが、電池容量としてはさらに低くなってしまふこととなる。

【0004】そこで、最近では、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>をはじめとするリチウムマンガン複合酸化物と、前述のリチウムコバルト複合酸化物やリチウムニッケル複合酸化物を混合して、容量やサイクル特性を向上させることが提案されている。特開平5-82131号公報及び特開平8-45498号公報においては、充電時にスピネル型マンガン酸リチウムの結晶構造が膨張する一方で、Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>(0≤x≤1)、やLiNi<sub>y</sub>Co<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub>(0.3≤y≤1.0)は結晶構造が収縮すること(放電時はこの逆)に着目して、両成分を一定の比率で混合することにより、その結果、充放電時の体積変化を抑えて正極活物質と導電剤との剥離或いは正極活物質と集電体との剥離を抑制することにより、サイクル特性を改善する方法が提案されている。

【0005】また、特開平7-235291号公報にお

いては、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物に、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$  ( $0 < x < 1.0$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) を所定量混合することにより、充電状態における正極活物質のイオン伝導性を良好にしてサイクル特性を改善する方法が提案されている。さらに、特開平10-92430号公報においては、スピネル構造を有するリチウムとマンガンを中心とする複合酸化物にNiを中心とする複合酸化物を混合することにより、電池容量及び過充電に対する安定性を向上させる方法が提案されている。

【0006】さらにまた、特開平10-112318号公報においては、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等のリチウムマンガン複合酸化物と $\text{LiNiO}_2$ 等のリチウムニッケル複合酸化物を所定割合で混合することにより、負極活物質の不可逆容量分を補填して容量利用効率を向上させる方法が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、携帯型機器等電池を使用する機器の更なるサイズ縮小化要求に伴って、二次電池に関してもさらに小型化を目指す必要があるが、前述の改善方法においては、単位容積当たりのエネルギー密度向上の観点からは、必ずしも十分な方法ではなかった。本発明の目的は、上記の問題点を解決し、リチウムマンガン複合酸化物とリチウムニッケル複合酸化物を用いた、単位容積当たりのエネルギー密度の高い正極活物質、及びそれを用いたリチウム二次電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成すべく、本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、リチウムマンガン複合酸化物とリチウムニッケル複合酸化物とを単に混合するのではなく、これらの両者を1つの粒子の構成成分として存在させれば、よりエネルギー密度の高い正極活物質とすることができることを見出し本発明を完成した。即ち、本発明の要旨は、同一粒子内に、リチウムマンガン複合酸化物とリチウムニッケル複合酸化物とを含有することを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質、及びこれを用いたリチウム二次電池に存する。

【0009】

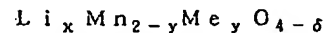
【発明の実施の形態】本発明で用いられるリチウムマンガン複合酸化物は、基本組成 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を有するスピネル型のマンガン酸リチウムであってもよく、基本組成 $\text{LiMnO}_2$ を有する層状構造のマンガン酸リチウムであってもよいが、製造のしやすさ及びサイクル特性の点でスピネル型のマンガン酸リチウムが好ましい。リチウムマンガン複合酸化物は、リチウム、マンガン及び酸素以外の他の元素を含有していてもよい。例えば、マンガンの一部を他の原子で置換することによって、結晶構造を安定化させることができる。このような置換元素としては、B、Al、Fe、Sn、Cr、Cu、Ti、Zn、Co、Ni等の金属元素を挙げることができる。無論複数の元素

で置換することもできる。好ましい置換元素はAlである。また、酸素原子の一部をフッ素等のハロゲン元素で置換することもできる。

【0010】さらに、化学量論量以上のリチウムを原料として使用するなどによって、マンガン原子のサイトの一部をリチウムで置換することも可能であり、また容量を上げることができるので好ましい。即ち、マンガン原子の一部を、Li、B、Al、Fe、Sn、Cr、Cu、Ti、Zn、Co及びNiからなる群から選ばれる少なくとも一種で置換することができ、また、サイクルや容量の点で好ましい。さらにまた、酸素についても不定比性を有していてもよい。このような他種元素置換型のリチウムマンガン複合酸化物は、例えばスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物の場合、通常

【0011】

【化1】



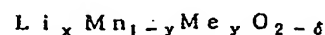
【0012】(Meは置換元素、 $0 \leq x \leq 1.5$ 、 $0 < y \leq 1$ 、 $-0.5 \leq \delta \leq 0.5$ )の組成で表すことができる。ここで、好ましい置換元素Meとしては、Al及び/又はLiである。ただし、この結晶構造を安定化させることができれば、置換元素の種類及び組成比は、これに限定されるものではない。

【0013】本発明で使用するリチウムニッケル複合酸化物は、代表的には $\text{LiNiO}_2$ を基本組成とする層状構造のニッケル酸リチウムである。リチウムニッケル複合酸化物は、リチウム、ニッケル及び酸素以外の他の元素を含有していてもよい。例えば、ニッケルの一部を他の原子で置換することによって、結晶構造を安定化させることができる。このような置換元素としては、B、Al、Fe、Sn、Cr、Cu、Ti、Zn、Co、Mn等の金属元素を挙げることができる。無論複数の元素で置換することもできる。好ましい置換元素はCo及び/又はAlである。また、酸素原子の一部をフッ素等のハロゲン元素で置換することもできる。

【0014】さらに、化学量論量以上のリチウムを原料として使用するなどによって、ニッケル原子のサイトの一部をリチウムで置換することも可能である。即ち、ニッケル原子の一部を、Li、B、Al、Fe、Sn、Cr、Cu、Ti、Zn、Co及びMnからなる群から選ばれる少なくとも一種で置換することができ、またサイクルや容量の点で好ましい。さらにまた、酸素についても不定比性を有していてもよい。このような他種元素置換型のリチウムニッケル複合酸化物は、例えば層状構造のリチウムニッケル複合酸化物の場合、通常

【0015】

【化2】



【0016】(Meは置換元素、 $0 \leq x \leq 1.5$ 、 $0 < y \leq 1$ 、 $-0.5 \leq \delta \leq 0.5$ )の組成で表すことができる。こ

こで、好ましい置換元素Meとしては、Al及び/又はCoである。ただし、この結晶構造を安定化させることができれば、置換元素の種類及び組成比は、これに限定されるものではない。

【0017】本発明においては、これらの少なくとも2つの複合酸化物の両者を1つの粒子内に存在させる。この場合、通常は、リチウムマンガ複合酸化物及びリチウムニッケル複合酸化物のそれぞれが粒子を形成(以下この粒子を「成分粒子」と呼ぶことがある)し、これらが全体としてさらに1つの粒子を形成(以下この粒子を「造粒粒子」と呼ぶことがある)する。本発明の正極活物質粒子は、好ましくは、上記2つの成分粒子を湿式で混合し、これを乾燥することによって製造する。

【0018】湿式混合において使用する媒体としては、通常水が用いられるが、湿式混合中に前記複合酸化物からリチウムの一部が溶出するのを効果的に防止するため、Liが溶存しないような有機溶媒を媒体として使用することもできる。また、上記2つの複合酸化物の混合比としては、リチウムニッケル複合酸化物とリチウムマンガ複合酸化物との合計量に対するリチウムマンガ複合酸化物のモル比(molR)で、通常10mol%以上、好ましくは20mol%以上であり、また通常90%以下、好ましくは80mol%以下である。リチウムマンガ複合酸化物の割合が小さすぎると、過充電時における安全性の面で問題があり、一方、リチウムマンガ複合酸化物の割合が多すぎると、エネルギー密度向上の面で十分な効果が得られにくくなる。

【0019】湿式混合によって得られるスラリー中の成分粒子の平均粒子径は、それぞれ通常10 $\mu$ m以下、好ましくは5 $\mu$ m以下である。成分粒子の粒径が大きすぎると、得られる造粒粒子が球状になりにくく、容量等の電池性能の面で良好なものを得にくい傾向にある。一方、粒径が小さすぎると、製造コストが大きくなりすぎるので通常0.1 $\mu$ m以上である。それぞれの成分粒子の粒径が大きすぎる場合は、これらを粉砕して上記粒度範囲に調整するのが好ましい。この場合の粉砕操作は、2種類の原料を混合する前に、各々の原料毎に単独で実施してもよいし、2種類の成分を混合してから粉砕してもよい。なお、ここで言う平均粒子径は、市販(例えばHORIBA製LA-910型等)のレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置を用いて測定することができる。

【0020】湿式混合で得られたスラリーは、通常次いで乾燥処理に供される。その結果、上記2種の複合酸化物を単一粒子化することができる。乾燥方式としては、その後の解砕操作が不要であり、プロセスが簡素化できる点で、スプレッドライヤー(噴霧乾燥機)を用いた噴霧乾燥が好適に用いられる。乾燥温度としては、通常、50℃～300℃の範囲から選択される。また、最終的な粒子径は、噴霧された液滴径や乾燥速度等に支配されるが、液滴径に関しては噴霧方法(ディスク分散型、加

圧噴霧ノズル型、二流体噴霧ノズル型等)、スラリー供給速度、スラリー粘度等の条件を適宜設定すればよい。乾燥処理に供される成分粒子の平均粒子径は、通常湿式混合後の平均粒子径と等しく、リチウムマンガ複合酸化物とリチウムニッケル複合酸化物とでそれぞれ通常10 $\mu$ m以下、好ましくは5 $\mu$ m以下である。最終的に得られる造粒粒子の平均粒子径としては、通常1 $\mu$ m以上であり、また100 $\mu$ m以下程度である。造粒粒子径がこれより小さいと粉体の流動性が悪くなる傾向にあり、また、取り扱い時に発塵しやすくなる。また、造粒粒子の平均粒子径が大きすぎると、正極を製造する際に、均一な厚みの正極を得にくくなる。

【0021】乾燥後に得られた造粒粒子は、実質的に球状である方が好ましい。この時の球形状としては、単一粒子の平均的な長径をLa、平均的な短径をLbとした時、アスペクト比(La/Lb)が通常1.2以下、好ましくは1.1以下とする。本発明の効果は不十分となる傾向にある。造粒粒子の平均粒子径Rbは、通常、成分粒子としてのリチウムマンガ複合酸化物の平均粒子径とリチウムニッケル複合酸化物の平均粒子径のうちの大きい方Raの3倍以上であり、好ましくは5倍以上である。RbのRaに対する比が小さすぎると、造粒粒子が球状となりにくく、その結果、十分な電池性能を得ることができないことがある。ただし、RbのRaに対する比があまりに大きいのは製造が容易ではないので、Rb/Raは通常1000以下である。

【0022】粒子内におけるリチウムマンガ複合酸化物とリチウムニッケル複合酸化物の合計量に対するリチウムマンガ複合酸化物の割合は、前記湿式混合時の割合と同様の理由で、通常10mol%以上、好ましくは20mol%以上であり、また通常90mol%以下、好ましくは80mol%以下である。また、造粒粒子内の成分粒子の平均粒子径についても、前記噴霧乾燥に供される際と同様の理由で、リチウムマンガ複合酸化物とリチウムニッケル複合酸化物とでそれぞれ通常10 $\mu$ m以下、好ましくは5 $\mu$ m以下であり、また通常は0.1 $\mu$ m以上である。

【0023】本発明の正極活物質はリチウム二次電池の正極として用いることができる。正極は、通常上記正極活物質と導電剤と結着剤とを含有する活物質層と集電体とからなる。活物質層は、通常、上記構成成分を含有するスラリーを調製し、これを集電体上に塗布・乾燥することで得ることができる。活物質層中の本発明の活物質の割合は、通常10重量%以上、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは50重量%以上であり、通常99.9重量%以下、好ましくは99.9重量%以下である。正極に使用される導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛、アセチレンブラック等を挙げることができる。活物質層中の導電剤の割合は、通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、さらに好ましくは1重量%

以上であり、通常50重量%以下、好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下である。

【0024】また、正極に使用される結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等を挙げることができる。活物質層中の結着剤の割合は、通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、さらに好ましくは5重量%以上であり、通常80重量%以下、好ましくは60重量%以下、さらに好ましくは40重量%以下である。また、スラリー溶媒としては、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド等を用いることができる。活物質層の厚さは、通常10～200 $\mu\text{m}$ 程度である。正極に使用する集電体の材質としては、通常アルミニウム、ステンレス等の金属が用いられ、好ましくはアルミニウムである。なお、塗布・乾燥によって得られた活物質層は、活物質の充填密度を上げるためローラープレス等により圧密されるのが好ましい。

【0025】本発明のリチウム二次電池は、通常上記正極と負極及び非水系電解液とを有する。本発明のリチウム二次電池に使用できる負極活物質としては、天然黒鉛、熱分解炭素等のカーボン系材料を挙げることができる。負極活物質は、通常、正極活物質と同様、結着剤とともに集電体上に活物質層として形成される。また、リチウム金属そのものや、リチウムアルミニウム合金等のリチウム合金を負極として用いることもできる。

【0026】本発明のリチウム二次電池に使用できる非水系電解液としては、各種の電解塩を非水系溶媒に溶解したものを挙げることができる。電解塩としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 等が挙げられる。また、非水系溶媒としては、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ベンズニトリル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が挙げられる。無論、電解塩や溶媒は単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。特に、非水系溶媒を複数溶媒の混合物とすることによって、電池の各種特性を上げることができる。正極と負極との間には、通常セパレーターが設けられる。セパレーターとしては、テフロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等の高分子多孔膜や、ガラス繊維等の不織布フィルター、さらにはガラス繊維と高分子繊維の複合不織布フィルター等を挙げることができる。

【0027】

【実施例】実施例1

平均粒子径10 $\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.88}\text{Al}_{0.12}\text{O}_4$  100gと、平均粒子径7 $\mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$  100gとを1Lのポリエチレン製容器に秤量し、これに純水200gを加えた後、ホモジナイザーにより湿式粉碎・混合を実施した。ホモ

ジナイザー処理後のスラリーの平均粒径を、HORIBA製LA-910型レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置を用いて測定したところ、それぞれ4 $\mu\text{m}$ であった。このスラリーをスプレードライヤーを用いて噴霧乾燥したところ、平均粒子径15 $\mu\text{m}$ のほぼ球状に造粒された、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物と層状構造のリチウムニッケル複合酸化物との両者を含む造粒粒子が得られた。この造粒粒子が一視野の中に、20個以上、200個以下の範囲で入るような倍率にてSEM写真を撮影し、このSEM写真の中からランダムに20個の粒子を選定して長径と短径を測定した。本サンプルにおいては、20個の長径の平均値を $L_a$ 、20個の短径の平均値を $L_b$ とした時、 $L_a/L_b=1.06$ であった。

【0028】このようにして得られた正極活物質10gと、アセチレンブラック(AB)と、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)とを、N-メチル-2-ピロリドンを溶媒として、固形分濃度40wt%となるように50ccポリエチレン容器に分取した。この時の各成分の配合比は、正極活物質:AB:PVDF=90:5:5(wt%)とした。さらに、これに1mm $\phi$ のジルコニアビーズを20g加え、容器を密栓し、振とう機にセットして30分間混合を行った。混合の終了した正極剤塗液を、クリアランス350 $\mu\text{m}$ のアプリーケーターを使用して、厚さ21 $\mu\text{m}$ のアルミニウム電極シート上に塗布し、120 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥後、ポンチで打ち抜いて、12mm $\phi$ の正極ペレットを得た。この打ち抜いたペレットは、ハンドプレス機にて、24MPaの圧力で1分間の圧密処理を施した。圧密後のペレットについては、マイクロメータで厚みを測定し、正極部分の体積を算出した。厚み測定後、コイン型電池を組み立て電池評価を行った。この際、負極材にはリチウム金属を、電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒(体積比3:7)に、1mol/lの六フッ化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )を溶解した溶液を使用した。この電池を用いて、1mA/cm $^2$ の電流密度で充放電した際の正極層単位容積当たりの放電容量を測定したところ、360mAh/cm $^3$ であった(表-1)。

【0029】実施例2

実施例1で用いたのと同じ平均粒子径10 $\mu\text{m}$ のリチウムマンガン複合酸化物と平均粒子径7 $\mu\text{m}$ のリチウムニッケル複合酸化物とを、それぞれジェットミルを用いて乾式粉碎し、平均粒径で0.5 $\mu\text{m}$ のリチウムマンガン複合酸化物と0.4 $\mu\text{m}$ のリチウムニッケル複合酸化物とをそれぞれ得た。このジェットミル粉碎品を、それぞれ100gずつ1Lポリエチレン容器に分取し、水200gを加えてスラリーを調製した。このスラリーを実施例1と同様の条件で噴霧乾燥を行い、平均粒子径12 $\mu\text{m}$ のほぼ球状に造粒された、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物と層状構造のリチウムニッケル複合酸化物との両者を含む造粒粒子が得られた。得られた造粒粒子の平均長径( $L$

a) と平均短径 (Lb) の比を測定したところ、 $L a / L b = 1.02$  であった。このようにして得られた正極活物質10gを用いて、実施例1と同様の方法でコイン型電池を作製し、電池評価を行ったところ、 $1 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度における放電容量は、 $370 \text{ mAh/cm}^3$ であった (表-1)。

#### 【0030】実施例3

実施例1で用いたのと同じ平均粒子径 $10 \mu\text{m}$ のリチウムマンガン複合酸化物と平均粒径 $7 \mu\text{m}$ のリチウムニッケル複合酸化物とを、それぞれ100gずつ1Lポリエチレン容器に分取し、200gの純水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを、ホモジナイザー処理することなく、実施例1と同一条件にて噴霧乾燥を行った。得られた造粒粒子の平均長径 (La) と平均短径 (Lb) の比を測定したところ、 $L a / L b = 1.31$  であった。また、造粒粒子の平均粒子径は $19 \mu\text{m}$ であったが、ほとんど球状化していなかった。このようにして得られた正極活物質につき、実施例1と同様の方法で電池評価を行ったところ、 $1 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度における放電容量は、 $340 \text{ mAh/cm}^3$ であった (表-1)。

#### 【0031】比較例1

リチウムマンガン複合酸化物とリチウムニッケル複合酸

化物とをそれぞれ100gずつ1Lポリエチレン容器に分取し、水を加えること無く密栓し、振とう機にかけて十分に乾式混合を行ったこと以外実施例1と同様にして、正極活物質を製造し、電池評価を行ったところ、 $1 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度における放電容量は $310 \text{ mAh/cm}^3$ であった (表-1)。

#### 【0032】比較例2

実施例1で用いたのと同じ平均粒子径 $10 \mu\text{m}$ のリチウムマンガン複合酸化物と平均粒径 $7 \mu\text{m}$ のリチウムニッケル複合酸化物とを、それぞれジェットミルを用いて乾式粉碎し、平均粒径で $0.5 \mu\text{m}$ のスピンネル型リチウムマンガン複合酸化物と $0.4 \mu\text{m}$ の層状構造のリチウムニッケル複合酸化物とをそれぞれを得た。このジェットミル粉碎品をそれぞれ100gずつ1リットルポリエチレン製容器に分取し、水を加えること無く密栓し、振とう機にかけて十分に乾式混合を行った。このようにして得られた正極活物質につき、実施例1と同様の方法で電池評価を行ったところ、 $1 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度における放電容量は、 $300 \text{ mAh/cm}^3$ であった (表-1)。

#### 【0033】

【表1】

表-1

	放電容量 ( $\text{mAh/cm}^3$ )
実施例1	360
実施例2	370
実施例3	340
比較例1	310
比較例2	300

#### 【0034】

【発明の効果】以上、本発明によれば、安価で、サイクル特性やレート特性、安全性に優れ、特に、単位容量当

たりのエネルギー密度に優れたリチウム二次電池を得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H003 AA02 BA01 BA03 BB05 BC01  
BD02 BD04  
5H014 AA01 AA06 EE10 HH01 HH06  
5H029 AJ03 AK03 AL12 AM03 AM07  
BJ03 CJ02 CJ08 DJ16 HJ00  
HJ01 HJ05